COLOR-GENERATING RECORDING MATERIAL

Patent number:

JP10297090

Publication date:

1998-11-10

Inventor:

FUJII HIROSHI

Applicant:

NIPPON SODA CO LTD

Classification:

- international:

B41M5/26; B41M5/30

- european:

Application number:

JP19970106228 19970423

Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP10297090

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain superior sensitivity and shelf stability, by adding to a recording material containing a coloring dye one kind of diphenyl sulfone-crosslinking compound expressed by a hydrocarbon group that can include a specific count of carbons through saturated, unsaturated or ether binding, and one kind of hydroxy diphenyl sulfone derivative.

SOLUTION: The heat-sensitive recording material contains at least one kind of diphenyl sulfone-crosslinked compound expressed by a formula I wherein X, Y is a saturated, unsaturated 1-12C hydrocarbon group which may have ether linkage, may be different from each other, and may have a straight or branched, chain and at least one kind of hydroxy diphenyl sulfone derivative expressed by formula II wherein G1 -G6 is a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, an aryl group, a substituted aryl group, a halogen atom, a nitro group, a carboxyl group, an alkoxy group, a hydroxy group, an aralkyl group, an acyl group, an acyloxy group, an alkenylene group.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-297090

(43)公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.6

識別記号

FΙ

B41M 5/18

101C

108

B41M 5/26 5/30

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平9-106228

(71)出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(22)出顧日

平成9年(1997)4月23日

(72) 発明者 藤井 博

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達

株式会社機能製品研究所内

(74)代理人 弁理士 廣田 雅紀

(54) 【発明の名称】 発色性記録材料

(57)【要約】

【課題】 発色感度が高く、かつ地肌及び画像の保存 性、特に耐油・耐可塑剤性が優れた感熱記録材料を提供 すること。

【解決手段】 発色性染料を含有する記録材料として、 一般式[I]

【化1】

$$(R_1) = (R_2)_n (R_3)_p (R_4)_4 (R_5)_r (R_6)_1 (R_7)_0 (R_7$$

で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくと も一種と、一般式[II]

で表されるヒドロキシジフェニルスルホン誘導体ジフェ ニルスルホン誘導体の少なくとも一種とを含有させる。

【化2】

【特許請求の範囲】

発色性染料を含有する記録材料におい 【請求項1】

() ()

X及びYは、各々相異なっていてもよく直鎖または分枝 を有していてもよい炭素数1~12の飽和、不飽和ある いはエーテル結合を有してもよい炭化水素基、または、

【化2】

(R7 はメチレン基又はエチレン基を表し、Tは水素原 子、C₁~C₄のアルキル基を表す。)を表す。R₁~R₆ はそれぞれ独立にハロゲン原子、C1~C6のアルキル 基、アルケニル基を示す。また、m, n, p, q, r, tは0~4までの整数を表し、 $2以上のときは<math>R_1~R_6$ は、それぞれ異なっていてもよい。aは0~10の整数 を表す。) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物 の少なくとも一種と、一般式[II]

【化3】

$$G_1$$
 G_2
 G_3
 G_6
 G_5
 G_6
 G_7
 G_8

(式中G1~G6は、水素原子、アルキル基、置換アルキ ル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、ニ トロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシ 基、アラルキル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキ レン基、アルケニレン基を表す。但し、G₁~G₆のいず れか1つ以上はヒドロキシ基とする。)で表されるヒド ロキシジフェニルスルホン誘導体の少なくとも一種と を、含有することを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】 ヒドロキシジフェニルスルホン誘導体と して、ビスー(3-アリルー4-ヒドロキシフェニル) スルホンを使用することを特徴とする請求項1記載の感 熱記録材料。

【請求項3】 ヒドロキシジフェニルスルホン誘導体と して、4-ヒドロキシー4′-イソプロポキシジフェニ ルスルホンを使用することを特徴とする請求項1記載の 感熱記録材料。

【請求項4】 ヒドロキシジフェニルスルホン誘導体と して、4,4′-ジヒドロキシジフェニルスルホンを使 用することを特徴とする請求項1記載の感熱記録材料。

【請求項5】 ヒドロキシジフェニルスルホン誘導体と して、2,4′-ジヒドロキシジフェニルスルホンを使

用することを特徴とする請求項1記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

て、一般式[I]

【発明の属する技術分野】本発明は発色感度が優れ、か つ画像の保存性、特に耐油・耐可塑剤性が優れた記録材 料に関する。

[0002]

【従来の技術】発色性染料と顕色剤との反応による発色 を利用した記録材料は、現像定着等の煩雑な処理を施す ことなく比較的簡単な装置で短時間に記録できることか ら、ファクシミリ、プリンター等の出力記録のための感 熱記録紙又は数枚を同時に複写する帳票のための感圧複 写紙等に広く使用されている。これらの記録材料として は、速やかに発色、未発色部分(以下「地肌」という) の白度が保持され、又発色した画像及び堅牢性の高いも のが要望されている。更に近年に至ってはラベル等記録 画像の信頼性の重視される分野で多量に使用されるよう になり、包装等に使用される有機高分子材料に含有され る可塑剤や油脂類等に対して高い保存安定性を示す記録 材料が求められている。そのために、発色性染料、顕色 剤、保存安定剤等種々の助剤の開発努力がなされている が、発色の感度、地肌並びに画像の保存性をバランス良 く充分に満足できるものは未だ見出されていない。

【0003】このうち、特に地肌及び画像の保存性につ いて高い効果を示す材料として、国際公開WO93/0 6074、WO95/33714号にジフェニルスルホ ン誘導体が開示されているが、これらを用いた記録材料 においては発色の感度が不足しており、この感度を改良 して感度、保存性共に優れた記録材料を提供する技術が 求められている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記 のような従来の記録材料が有する欠点を改善し、発色感 度が高く、かつ地肌及び画像の保存性、特に耐油・耐可 塑剤性が優れた記録材料を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明は発色性染料を含 有する記録材料において、一般式[I]

【化4】

$$(R_1)_{n} \xrightarrow{(R_2)_{n}} (R_3)_{p} \xrightarrow{(R_4)_{q}} 0 \xrightarrow{(R_5)_{r}} (R_5)_{r} \xrightarrow{(R_5)_{r}} (R_5)_{r}$$

(式中、X及びYは各々相異なっていてもよく直鎖また は分枝を有していてもよい炭素数1~12の飽和、不飽 和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基、ま たは、

【化5】

(R₇ はメチレン基又はエチレン基を表し、Tは水素原 子、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表す。)を表す。 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、C1~C6のアルキル 基、アルケニル基を示す。また、m, n, p, q, r, tは0~4までの整数を表し、2以上の時はR₁~R 6は、それぞれ異なっていてもよい。aは0~10を表 す。) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少 なくとも一種と、一般式[II]

【化6】

$$G_1$$
 G_2
 G_3
 G_5
 G_5
 G_5
 G_5

(式中 $G_1 \sim G_6$ は、水素原子、アルキル基、置換アルキ ル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、ニ トロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシ 基、アラルキル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキ レン基、アルケニレン基を表す。)で表されるヒドロキ シジフェニルスルホン誘導体の少なくとも一種とを含有 することにより、発色感度が高く、かつ地肌及び画像の 保存性、特に耐油・耐可塑剤性が優れた記録材料を提供 するものである。

【0006】ここで一般式[I]においてXおよびYで 表される基を具体的に示すと以下のものが挙げられる。 メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチ レン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタ メチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカ

$$(R_1)$$
 m (R_1) m (R_1) m (R_1) m (R_1) m (R_1) m (R_1) m (R_2) m (R_1) m (R_2) m $(R_2$

(式中、X、R₁、m、aは前記と同じ)

【0008】また一般式 [II] において G₁~G₆は、水 素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置 換アリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル メチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、 メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、メチルエチレ ン基、メチレンエチレン基、エチルエチレン基、1,2 - ジメチルエチレン基、1 - メチルトリメチレン基、1 -メチルテトラメチレン基、1,3-ジメチルトリメチ レン基、1-エチルー4-メチルーテトラメチレン基、 ビニレン基、プロペニレン基、2-ブテニレン基、エチ ニレン基、2-ブチニレン基、1-ビニルエチレン基、 エチレンオキシエチレン基、テトラメチレンオキシテト ラメチレン基、エチレンオキシエチレンオキシエチレン 基、エチレンオキシメチレンオキシエチレン基、1,3 -ジオキサン-5,5-ビスメチレン基、1,2-キシ リル基、1、3-キシリル基、1、4-キシリル基、2 -ヒドロキシトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-メ チルトリメチレン基、2-ヒドロキシ2-エチルトリメ チレン基、2-ヒドロキシ-2-プロピルトリメチレン 基、2-ヒドロキシー2-イソプロピルトリメチレン 基、2-ヒドロキシ-2-ブチルトリメチレン基などが 挙げられる。

【0007】 R_1 ~ R_6 のアルキル基又はアルケニル基 は、C₁~C₆のアルキル基またはC₂~C₄のアルケ ニル基であり、具体的な例としては、メチル基、エチル 基、nープロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、 secーブチル基、tertーブチル基、nーペンチル 基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペン チル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチル ペンチル基、2-メチルペンチル基、ビニル基、アリル 基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-ブテニ ル基、3-ブテニル基、1,3-ブタンジエニル基、2 -メチル-2-プロペニル基などが挙げられる。また、 ハロゲン原子とは塩素、臭素、フッ素、ヨウ素を表す。 特に一般式[I]のジフェニルスルホンの置換基として は、無置換あるいは $R_1 \sim R_6$ のすべて同一、同位置に あるものが本化合物製造上有利である。

【化7】

 $(R_1)_m$

ル基、アシルオキシ基、アルキレン基、アルケニレン基 を表す。アルキル基の具体的な例としては、直鎖又は分 枝したC₁~C₂₀のアルキル基、好ましくはメチル基、

(R1) n

エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチ ル基、sec-ブチル基、ter-ブチル基、n-ペン チル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メ チルペンチル基、2-メチルペンチル基を例示すること ができる。アリール基としては、好ましくはフェニル 基、ナフチル基を例示することができる。ハロゲン原子 としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素を例示すること ができる。アルコキシ基の具体的な例としては、直鎖又 は分枝したC₁~C₂₀のアルコキシ基、好ましくはメト キシ基、エトキシ基、nープロポキシ基、イソプロポキ シ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、ter-ブトキシ、nーペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ 基、ネオペンチルオキシ基、terーペンチルオキシ 基、n-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、1 -メチルペンチルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ 基を例示することができる。アラルキル基としてはベン ジル基、フェネチル基などを例示することができる。ア ルキレン基としては、ビニル基、アリル基、イソプロペ ニル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテ ニル基、1,3-ブタンジエニル基、2-メチル-2-プロペニル基などを例示することができる。アルケニレ ン基としては、プロパギル基、2-プロピニル基などを 例示することができる。置換アルキル基、置換アリール 基の置換基としては、上記したアルキル基、アリール 基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、アルコ キシ基、ヒドロキシ基、アラルキル基、アシル基、アシ ルオキシ基、アルキレン基、アルケニレン基を例示する ことができる。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明の記録材料においては、一般式 [I]で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種と、一般式 [II]で表されるヒドロキシジフェニルスルホン誘導体の少なくとも一種とを含んでいればよいが、その使用割合は一般式 [I]で表されるヒドロキシジフェニルスルホン架橋型化合物100重量部に対して、一般式 [II]で表されるジフェニルスルホン誘導体を10~500重量部、好ましくは25~300重量部、さらに好ましくは50~200重量部使用する。

【0010】また本発明の記録材料においては、一般式 [I]のaが0であるジフェニルスルホン架橋型化合物の一種または二種以上及び一般式 [I]のaが1~10であるジフェニルスルホン架橋型化合物の一種または二種以上と、一般式 [II]で表されるヒドロキシジフェニルスルホン誘導体の一種または二種以上とを含有することにより、感度と保存性が相乗的に向上する。この際一般式 [I]で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物100重量部に対して、一般式 [II]で表されるヒドロキシジフェニルスルホン誘導体は10~500重量部、

好ましくは25~300重量部、さらに好ましくは50 ~200重量部使用する。

【0011】さらに本発明の記録材料においては、一般式 [I]のaが0であるジフェニルスルホン架橋型化合物100重量部に対して、一般式 [I]のaが1~10であるジフェニルスルホン架橋型化合物が0.05~100重量部であり、これらジフェニルスルホン架橋型化合物100重量部に対して、一般式 [II]で表されるヒドロキシジフェニルスルホン誘導体を10~500重量部、好ましくは25~300重量部、さらに好ましくは50~200重量部使用する。

【0012】本発明で使用する一般式[I]のaが0である化合物は、特開平7-149713号、国際公開W093/06074、W095/33714号に記載の化合物であり、代表的には、

- 1, 3-ビス [4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] -2-ヒドロキシプロパン
- 1, 1-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕メタン
- 1, 2-ビス [4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] エタン
- 1, 3-ビス [4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] プロパン
- 1, 4-ビス [4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ブタン
- 1,5-ビス [4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ] ペンタン
- 1, 6-ビス [4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ヘキサン
- α , α' \forall α , α' α' -
- α , α' - \forall λ [4-(4- \forall λ) λ | λ
- 2, 2'-ビス [4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ジエチルエーテル
- 4, 4'-ビス [4-(4-ヒドロキシフェニルスルホ ニル) フェノキシ] ジエチルエーテル
- 1, 2-ビス (4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ) エチレン
- 1, 4-ビス(4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ(3-2-ブテンが挙げられる。

【0013】また、本発明の化合物は結晶を析出させる際の条件、例えば溶媒の種類、析出温度などによって結晶形が異なったり、あるいは溶媒との付加体を形成する場合がある。これらは、その結晶の融点、赤外分光分析あるいはX線回折分析等で明らかにすることができ、本発明に属する。次に本発明で使用する一般式[I]のa

が1以上である化合物は、以下に例示することができる。

 $\{0014\}(1-1)4, 4'-ビス\{4-(4-ヒ$ ドロキシフェニルスルホニル)フェノキシー2-トランスーブテニルオキシ $\}$ ジフェニルスルホン

融点(℃)176~180

(1-2)4,4'-ビス {4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシブチルオキシ}ジフェニルスルホン

融点(℃)215~220

(1-3)4,4'-ビス{3-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシプロピルオキシ}ジフェニルスルホン

融点(℃)237~242

(1-4)4,4'-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシエチルオキシ}ジフェニルスルホン

 $(0015)(1-6)4-\{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシブチルオキシ\}-4'-\{2-(4-ヒドロキシフェニルスルフォニル)フェノキシエチルオキシ}ジフェニルスルホン$

(1-7)4-{3-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシプロピルオキシ}-4′-{2-(4-ヒドロキシフェニルスルフォニル)フェノキシエチルオキシ}ジフェニルスルホン

(1-8) 4, 4'-ビス $\{5-(4-E)$ ドロキシフェニルスルホニル) フェノキシペンチルオキシ $\}$ ジフェニルスルホン

 $(1-9)4,4'-EZ\{5-(4-EFDキシフェニルスルホニル)フェノキシヘキシルオキシ<math>\}$ ジフェニルスルホン

(1-10)4- $\{4-(4-t)$ 4-tシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-トランスープテニルオキシ $\}$ -4'- $\{4-(4-t)$ 4-tシフェニルスルホニル)フェノキシエチルオキシ $\}$ ジフェニルスルホン

(1-12) $4-\{4-(4-t)$ ドロキシフェニルスルホニル) フェノキシー2ートランスープテニルオキシ} - $4'-\{2-(4-t)$ ビフェニルスルホニル) フェノキシエチルオキシ} ジフェニルスルホン

(1-13) 1, 4-ビス-4-〔4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシー2(t)ブテ

ニルオキシ} フェニルスルホニル〕 フェノキシーシスー 2-ブテン

融点(℃) 185~190

(1-14) 1, 4-ビス-4-[4-4-4-4-1] ロキシフェニルスルホニル) フェノキシー2 (t) ブテニルオキシ} フェニルスルホニル] フェノキシートランス-2-ブテン

融点(℃) 240~243

(1-15) 4, 4'-ビスー〔4-{4-(2-ヒドロ キシフェニルスルホニル)フェノキシ}ブチルオキシ〕 ジフェニルスルホン

【0017】(1-16)4,4'-ビス〔4-{2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}ブ チルオキシ〕 ジフェニルスルホン

(1-17) 4, 4' - ビス $\{4-(4-E)$ ドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2- エチレンオキシエトキシ $\}$ ジフェニルスルホン

融点(℃)130~134

(1-18) 4, 4'-ビス $\{4-(4-E)$ ドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ $\}$ ジフェニルスルホン

(1-20) 4, 4' - \forall 2 + 4

【0018】(1-21)2,2'-ビス-4-[4-4-4-4-4]{4-4-4-45-2-4

【0019】(1-26)2,4'-ビス{4-(2-ヒ ドロキシフェニルスルホニル)フェノキシー2-エチレ ンオキシエトキシ}ジフェニルスルホン

(1-27) 4, 4'ーピス (3, 5-ジメチルー4-

(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ}ジフェニルスルホン

(1-28) 4, 4'-ビス (3-T)ルー4-(3-T)リルー4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシー2-エチレンオキシエトキシ $\{3,5-\overline{y}\}$ がカー4- $\{3,5-\overline{y}\}$ ルー4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニルー1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ $\{3,5-\overline{y}\}$

(1-30) 4, 4'-ビス (3, 5-ジメチルー4ー (3, 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニルー1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホン

【0020】(1-31)4,4'-ビス{3,5-ジメチル-4-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1,2-フェニレンビスメチレンオキシ}ジフェニルスルホン

(1-32) 4, 4'-ビス $\{3-T$ リルー4-(3-T)リルー4-ヒドロキシフェニルスルホニル)1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ $\}$ ジフェニルスルホン (1-33) 4, 4'-ビス $\{3-T)$ リルー4-ヒドロキシフェニルスルホニル)1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ $\}$ ジフェニルスルホン (1-34) 4, 4'-ビス $\{3-T)$ リルー4-ヒドロキシフェニルスルホニル)1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ $\}$ ジフェニルスルホン)1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ $\}$ ジフェニルスルホン (1-35) 4, 4'-ビス $\{4$ (4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシー2-ヒドロキシプロピルオ

(1-36) 1, 3-ビス-4-〔4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ}フェニルスルホニル〕フェノキシー2-ヒドロキシプロパン

キシ} ジフェニルスルホン

【0021】本発明において一般式[I]のaが0である化合物と一般式[I]のaが1以上である化合物を組合わせて使用する場合、特に好ましい組合わせを示すと次の通りである。

【0022】(2-1)2,2′-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}ジエチルエーテルと4,4′-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ}ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-2) α , α' -ビス $\{4-(4-t)$ に (2-2) α , α' -ビス $\{4-(4-t)$ α' -ビス $\{4-(4-t)$ に α' -ビス α' -ビス α' - α'

ル) フェニルー1, 4-フェニレンビスメチレンオキ シ} ジフェニルスルホンの組み合わせ

4' -ビス $\{4-(4-)$ ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ $\}$ ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-5) 2, 2´ービス {4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} ジエチルエーテルと4, 4´ービス {4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ} ジフェニルスルホン及び2, 2´ービス-4-[4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ} フェニルスルホニル] フェノキシージエチルエーテルの組み合わせ

【0023】(2-6) α , α ' -ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}-p-キシレンと4, 4' -ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ}ジフェニルスルホン及び α , α ' -ビス-4-(4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ}フェニルスルホニル]フェノキシ-p-キシレンの組み合わせ

 $(2-7)\alpha,\alpha'$ - $\forall \lambda \{4-(4-1) \forall \lambda \}$ ニルスルホニル)フェノキシ}-m-キシレンと4, 4'-ビス {4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニ ル)フェニル-1,3-フェニレンビスメチレンオキ シ〉 ジフェニルスルホン及び α , α' ービスー4ー[4] - {4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニ ル-1,3-フェニレンビスメチレンオキシ}フェニル スルホニル]フェノキシーm-キシレンの組み合わせ (2-8) α , α' ービス $\{4-(4-ヒドロキシフェ$ ニルスルホニル)フェノキシ}-o-キシレンと4, 4'-ビス {4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニ ル)フェニルー1,2-フェニレンビスメチレンオキ シ〉 ジフェニルスルホン及び α , α' ービスー4ー [4] - {4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェニ ルー1,2-フェニレンビスメチレンオキシ}フェニル スルホニル〕フェノキシーoーキシレンの組み合わせ $(2-9)1, 4-\forall x \{4-(4-t) + (4-t) + (4-t) \}$ ルスルホニル) フェノキシ} ートランスー2ープテンと 4.4'-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホ ニル) フェノキシー2ートランスープテニルオキシ} ジ フェニルスルホンの組み合わせ

(2-10) 1, 2-ビス $\{4-$ (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ $\}$ -エタンと4, 4^{\prime} -ビス $\{2-$ (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-エチルオキシ $\}$ ジフェニルスルホンの組み合わせ

【0024】(2-11) 1, 4-ビス(4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} -ブタンと 4, 4' -ビス(4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシーブチルオキシ} ジフェニルスルホンの組み合わせ

(2-12) 1, 6-ビス $\{4-(4-E)$ ドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ $\}$ ヘキサンと 4, 4'-ビス $\{6-(4-E)$ ドロキシフェニルスルホニル) フェノキシーヘキシルオキシ $\}$ ジフェニルスルホンの組み合わせ (2-13) 1, 3-ビス $\{4-(4-E)$ ドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ $\}$ $\{4-(4-E)$ ドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ $\}$ フェニルスルホニル) フェノキシー $\{4-(4-E)$ アロピルオキシ $\}$ ジフェニルスルホンとの組み合せ

(2-14)1,3-ビス $\{4-(4-E)$ ドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ $\}$ -2-Eドロキシプロパンと4,4'-ビス $\{4-(4-E)$ ドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-Eドロキシプロピルオキシ $\}$ ジフェニルスルホン及び、1,3-ビス-4- $\{4-(4-E)$ ドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ-2-Eドロキシプロピルオキシ $\}$ フェニルスルホニル)フェノキン-2-Eドロキシプロピルオキシ $\}$ フェニルスルホニル $\}$ フェノキシ-2-Eドロキシプロパンとの組み合せ。

【0025】本発明において一般式 [II] で表されるヒドロキシジフェニルスルホン誘導体のうち特に好ましいのは、ビスー(3ーアリルー4ーヒドロキシフェニル)スルホン、4ーヒドロキシー4′ーイソプロポキシジフェニルスルホン、4,4′ージヒドロキシジフェニルスルホン、レスー(4ーヒドロキシー3,5ージブロモフェニル)スルホンなどのジヒドロキシジフェニルスルホン誘導体である。

【0026】本発明は発色性染料を使用する記録材料ならばどの様な用途にも使用でき、例えば感熱記録材料または感圧複写材料等に利用することができる。本発明を感熱記録紙に使用する場合には、既知の画像保存安定剤、顕色剤の使用方法と同様に行えばよく、例えば、本発明の化合物の微粒子および発色性染料の微粒子のそれぞれをポリビニルアルコールやセルロールなどの水溶性結合剤の水溶液中に分散された懸濁液を混合して紙等の支持体に塗布して乾燥することにより製造できる。

【0027】発色性染料に対する一般式 [I]及び [II]で表される化合物の使用割合は、発色性染料1重量部に対して、一般式 [I]及び [II]で表される化合物の合計量が1~10重量部、好ましくは1.5~5重量部である。本発明の記録材料の中には、発色性染料並びに、一般式 [I]及び [II]で表される化合物以外に公知の顕色剤、画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を必要に応じ含有させることができる。

【0028】これらの薬剤は、発色層中に含有せしめてもよいが、多層構造からなる場合には、例えば保護層等任意の層中に含有せしめてもよい。特に、発色層の上部および/または下部にオーバーコート層やアンダーコート層を設けた場合、これらの層には酸化防止剤、光安定剤などを含有することができる。さらに、酸化防止剤、光安定剤は必要に応じマイクロカプセルに内包するかたちで、これらの層に含有させることができる。

【0029】本発明の記録材料に使用される発色性染料としては、フルオラン系、フタリド系、ラクタム系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系、スピロピラン系等のロイコ染料を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、酸性物質である顕色剤と接触することにより発色する発色性染料であれば使用できる。また、これらの発色性染料は単独で使用し、その発色する色の記録材料を製造することは勿論であるが、それらの2種以上を混合使用することができる。例えば赤色、青色、緑色の3原色の発色性染料または黒発色染料を混合使用して真に黒色に発色する記録材料を製造することができる。

【0030】これらの染料のうち、フルオラン系のものを例示すれば、3-ジェチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、 $3-\widetilde{y}$ ブチルアミノー $6-\widetilde{y}$ チルーアーアニリノフルオラン、3-(N-x+y)-1の一名ラン、3-(N-x+y)-1の一名ラン、3-(N-x+y)-1の一名ラン、3-(N-x+y)-1の一名ラン、3-(N-x+y)-1の一名ラン、 $3-\widetilde{y}$ -1の一名ラン、 $3-\widetilde{y}$ -1の一名ファニリノフルオラン、 $3-\widetilde{y}$ -1の一名ファニリノフルオラン、

2, 4-ジメチルー6-(4-ジメチルアミノフェニ

ル) アミノフルオラン等が挙げられる。

【0032】また、近赤外吸収染料としては、3-(4-(4-(4-アニリノ)-アニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3,3-ビス(2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)ビニル)-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、3,6,6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ(フルオレン-9,3'-フタリド〕等が挙げられる。その他、3,3-ビス(4'-ジエチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリドなども挙げられる。

【0033】前記の顕色剤としては、ビスフェノール 4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、2,2 ージメチルー3,3ービス(4ーヒドロキシフェニル) ブタン、2,2′ージヒドロキシジフェニル、ペンタメ チレンービス(4-ヒドロキシベンゾエート)、2,2 ージメチルー3,3ージ(4ーヒドロキシフェニル)ペ ンタン、2,2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)へキサ ン等のビスフェノール化合物、安息香酸亜鉛、4-二ト 口安息香酸亜鉛等の安息香酸金属塩、4-(2-(4-メトキシフェニルオキシ) エチルオキシ) サリチル酸な どのサリチル酸類、サリチル酸亜鉛、ビス(4-(オク チルオキシカルボニルアミノ)-2-ヒドロキシ安息香 酸} 亜鉛等のサリチル酸金属塩、4,4′ージヒドロキ シジフェニルスルホン、2,4′-ジヒドロキシジフェ ニルスルホン、4ーヒドロキシー4′ーメチルジフェニ ルスルホン、4-ヒドロキシ-4′-イソプロポキシジ フェニルスルホン、4-ヒドロキシー4′ーブトキシジ フェニルスルホン、4,4′ージヒドロキシー3,3′ ージアリルジフェニルスルホン、3,4-ジヒドロキシ -4'-メチルジフェニルスルホン、4,4'-ジヒド ロキシー3,3',5,5'ーテトラブロモジフェニル スルホン等のヒドロキシスルホン類、4-ヒドロキシフ タル酸ジメチル、4-ヒドロキシフタル酸ジシクロヘキ シル、4-ヒドロキシフタル酸ジフェニル等の4-ヒド ロキシフタル酸ジエステル類、2-ヒドロキシー6-カ ルボキシナフタレン等のヒドロキシナフト工酸のエステ ル類、ヒドロキシアセトフェノン、p-フェニルフェノ ール、4-ヒドロキシフェニル酢酸ベンジル、p-ベン ジルフェノール、ハイドロキノンーモノベンジルエーテ ル、更にトリブロモメチルフェニルスルホン等のトリハ ロメチルスルホン類、4,4´ービス(p-トルエンス ルホニルアミノカルボニルアミノ) ジフェニルメタン等 のスルホニルウレア類、テトラシアノキノジメタン類、 2, 4-ジヒドロキシー2'ーメトキシベンズアニリド などを挙げることができる。

【0034】前記の画像安定剤としては、4-ベンジルオキシ-4′-(2-メチルグリシジルオキシ)-ジフェニルスルホン、4,4′-ジグリシジルオキシジフェ

ニルスルホン、などのエポキシ基含有ジフェニルスルホン類、1,4-ジグリシジルオキシベンゼン、4-(α-(ヒドロキシメチル)ベンジルオキシ)-4´-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-プロパノール誘導体、サリチル酸誘導体、オキシナフト工酸誘導体の金属塩(特に亜鉛塩)、その他水不溶性の亜鉛化合物等を挙げることができる。

【0035】増感剤としては例えば、ステアリン酸アミ ドなどの高級脂肪酸アミド、ベンズアミド、ステアリン 酸アニリド、アセト酢酸アニリド、チオアセトアニリ ド、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(4-メチルベン ジル)、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)、フタル酸 ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベン ジル、イソフタル酸ジベンジル、ビス(tert-ブチ ルフェノール)類、4,4′ージヒドロキシジフェニル スルホンのジエーテル類、1,2-ビス(フェノキシ) エタン、1, 2ービス (4ーメチルフェノキシ) エタ ン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2 ナフトールベンジルエーテル、ジフェニルアミン、カ ルバゾール、2,3-ジーm-トリルブタン、4-ベン ジルビフェニル、4,4'ージメチルビフェニル、mー ターフェニル、ジーβーナフチルフェニレンジアミン、 1-ヒドロキシーナフト工酸フェニル、2-ナフチルベ ンジルエーテル、4-メチルフェニルービフェニルエー テル、2,2-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタ ン、2、3、5、6ーテトラメチルー4′ーメチルジフ ェニルメタン等を挙げることができる。好ましくは、 1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2-ナ フチルベンジルエーテルなどのエーテル類、m-ターフ ェニル、4 ーベンジルビフェニルなどの芳香族炭化水素 類を挙げることができる。

【0036】填料としては、シリカ、クレー、カオリン、焼成カオリン、タルク、サテンホワイト、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化 亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、プラスチックピグメントなどが使用できる。特に本発明の記録材料ではアルカリ土類金属の塩が好ましい。さらに炭酸塩が好ましく、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどが好適である。填料の使用割合は、発色染料1重量部に対して0.1~15重量部、好ましくは1~10重量部である。また、上記その他の填料を混合して使用することも可能である。

【0037】分散剤としては、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸塩等を挙げることができる。

【0038】酸化防止剤としては2, 2' -メチレンビス (4-メチルー6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-エチルー6-tert-

ブチルフェノール)、4, 4 ' - プロピルメチレンビス (3- メチル-6- tert- ブチルフェノール)、4, 4 ' - ブチリデンビス (3- メチル-6- tert- ブチルフェノール)、4, 4 ' - チオビス (2- tert- ブチル-5- メチルフェノール)、1, 1, 3- トリス (2- メチル-4- ヒドロキシ-5- tert- ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3- トリス (2- メチル-4- ヒドロキシ-5- シクロヘキシルフェニル)ブタン等を挙げることができる。

【0039】減感剤としては脂肪族高級アルコール、ポリエチレングリコール、グアニジン誘導体等を挙げることができる。

【0040】粘着防止剤としてはステアリン酸、ステア リン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナウバワッ クス、パラフィンワックス、エステルワックス等を例示 することができる。光安定剤としては、フェニルサリシ レート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、 p-オクチルフェニルサリシレートなどのサリチル酸系 紫外線吸収剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、 2-ヒドロキシー4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒ ドロキシー4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2-ヒ ドロキシー4ーオクチルオキシベンゾフェノン、2ーヒ ドロキシー4ードデシルオキシベンゾフェノン、2, 2′ージヒドロキシー4ーメトキシベンゾフェノン、 2.2′-ジヒドロキシー4,4′-ジメトキシベンゾ フェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホ ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2 - (2´-ヒドロキシ-5´-メチルフェニル)ベンゾ トリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-ter t-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2^{*} ーヒドロキシー3′,5′ージーtertーブチルフェ ニル) ベンゾトリアゾール、2-(2′-ヒドロキシー 3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5 ークロロベンゾトリアゾール、2-(2′-ヒドロキシ -3′,5′-ジーtert-ブチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー 3′, 5′-ジーtert-アミルフェニル) ベンゾト リアゾール、2-〔2′-ヒドロキシー3′-(3″, 4",5",6"ーテトラヒドロフタルイミドメチル) -5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー5'-tert-オクチルフェニ ル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシー 3', 5' -ビス $(\alpha, \alpha$ -ジメチルベンジル) フェニ ル) - 2H-ベンゾトリアゾール、2-(2′-ヒドロ キシー3′ードデシルー5′ーメチルフェニル)ベンゾ トリアゾール、2-(2′-ヒドロキシ-3′-ウンデ シルー5′ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチ ルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2′-ヒドロ キシー3'-トリデシルー5'-メチルフェニル)ベン

ゾトリアゾール、2-(2′-ヒドロキシ-3′-テト ラデシルー5′ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾー ル、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペンタデシルー 5′ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー (2'-ヒドロキシー3'-ヘキサデシルー5'-メチ ルフェニル) ヘンゾトリアゾール、2-〔2′-ヒドロ キシー4′-(2″-エチルヘキシル)オキシフェニ ル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシー 4′-(2″-エチルヘプチル)オキシフェニル〕ベン ゾトリアゾール、2-〔2′-ヒドロキシー4′-(2"-エチルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリ アゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2"-プ ロピルオクチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾー ル、2-〔2. -ヒドロキシ-4′-(2″-プロピル ヘプチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2-〔2′ーヒドロキシー4′ー(2″ープロピルヘキシ ル)オキシフェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2´ ーヒドロキシー4′ー(1″ーエチルヘキシル)オキシ フェニル] ベンゾトリアゾール、2-〔2′-ヒドロキ シー4′ー(1″ーエチルヘプチル)オキシフェニル〕 ベンゾトリアゾール、2-〔2´-ヒドロキシ-4´-(1'-エチルオクチル)オキシフェニル〕ベンゾトリ アゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1"-プ ロピルオクチル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾー ル、2-〔2′-ヒドロキシ-4′-(1″-プロピル ヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-〔2′ーヒドロキシー4′ー(1″ープロピルヘキシ ル)オキシフェニル)ベンゾトリアゾール、ポリエチレ ングリコールとメチルー3ー〔3-tertーブチルー 5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒ ドロキシフェニル〕プロピオネートとの縮合物などのべ ンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2′-エチルヘキシ ルー2-シアノー3,3-ジフェニルアクリレート、エ チルー2-シアノー3,3-ジフェニルアクリレートな どのシアノアクリレート系紫外線吸収剤、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケー ト、コハク酸ービス(2,2,6,6-テトラメチルー $4 - \text{ピペリジル}) エステル、<math>2 - (3, 5 - \vec{y} - \text{ter})$ t-ブチル)マロン酸-ビス(1,2,2,6,6-ペ ンタメチルー4ーピペリジル) エステルなどのヒンダー ドアミン系紫外線吸収剤などを挙げることができる。 【0041】蛍光染料としては、以下のものが例示でき る。

4, 4'-ピス(2-アニリノ-4-(2-ヒドロキシェチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ)スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=ニナトリウム塩

4, 4'-ビス(2-アニリノ-4-ビス(ヒドロキシェチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ)スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=ニナトリウ

ム塩

4, 4' -ビス(2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシエチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2' -ジスルホン酸=ニナトリウム塩

4, 4' -ビス(2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシプロピル) アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ) スチルベン-2, 2' -ジスルホン酸=ニナトリウム塩

4, 4'-ビス(2-m-スルホアニリノー4-ビス (ヒドロキシエチル) アミノー1, 3, 5-トリアジニルー6-アミノ] スチルベンー2, 2'-ジスルホン酸 = ニナトリウム塩

4-(2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ)-4'-(2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ)スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩

【0042】4, 4′ービス〔2-pースルホアニリノー4ービス(ヒドロキシエチル)アミノー1, 3, 5ートリアジニルー6-アミノ〕スチルベンー2, 2′ージスルホン酸=四ナトリウム塩

4,4'-ビス〔2-(2,5-ジスルホアニリノ)-4-フェノキシアミノ-1,3,5-トリアジニル-6 -アミノ〕スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩

4, 4' -ビス $\{2-(2, 5-$ ジスルホアニリノ)-4-(p-メトキシカルボニルフェノキシ $\}$ アミノー $\{1, 3, 5-$ トリアジニルー $\{6-$ アミノ $\}$ スチルベンー $\{2, 2'-$ ジスルホン酸=六ナトリウム塩

4,4'-ビス(2-(p-スルホフェノキシ)-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-ホルマリニルアミノ-1, 3, 5-トリアジニルー6-アミノ〕スチルベン-2, <math>2'-ジスルホン酸= ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-(2,5-ジスルホアニリノ)-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1,3,5-トリアジニル-6-アミノ〕スチルベン-2,2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩

【0043】本発明の化合物を感圧複写紙に使用するに は既知の画像保存安定剤、顕色剤あるいは増感剤を使用 する場合と同様にして製造できる。例えば、公知の方法 によりマイクロカプセル化した発色性染料を適当な分散 剤によって分散し、紙に塗布して発色剤シートを作製す る。また、顕色剤の分散液を紙に塗布して顕色剤シート を作製する。その際、本発明の化合物を画像保存安定剤 として使用する場合には発色剤シートあるいは顕色剤シ ートのいずれの分散液中に分散して使用してもよい。こ のようにして作製された両シートを組合せて感圧複写紙 が作製される。感圧複写紙としては、発色性染料の有機 溶媒溶液を内包するマイクロカプセルを下面に塗布担持 している上用紙と顕色剤(酸性物質)を上面に塗布担持 している下用紙とからなるユニットでも、あるいはマイ クロカプセルと顕色剤とが同一の紙面に塗布されている いわゆるセルフコンテントペーパーであってもよい。

【0044】その際使用する顕色剤または本発明化合物 と混合して使用する顕色剤としては従来既知のものが用 いられ、例えば酸性白土、活性白土、アパタルジャイ ト、ベントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウ ム、珪酸マグネシウム、珪酸亜鉛、珪酸錫、焼成カオリ ン、タルク等の無機酸性物質、蓚酸、マレイン酸、酒石 酸、クエン酸、コハク酸、スイアリン酸等の脂肪族カル ボン酸、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、フ タル酸、没食子酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリ チル酸、3-フェニルサリチル酸、3-シクロヘキシル サリチル酸、3,5-ジーtert-ブチルサリチル 酸、3-メチル-5-ベンジルサリチル酸、3-フェニ ル-5-(2,2-ジメチルベンジル)サリチル酸、 3,5-ジー(2-メチルベンジル)サリチル酸、2-ヒドロキシー1ーベンジルー3ーナフト工酸等の芳香族 カルボン酸、これら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシ ウム、アルミニウム、チタン等の金属塩、p-フェニル フェノールーホルマリン樹脂、pーブチルフェノールー アセチレン樹脂等のフェノール樹脂系顕色剤、これらフ ェノール樹脂系顕色剤と上記芳香族カルボン酸の金属塩 との混合物等を挙げることができる。

[0045]

【実施例】以下、本発明の記録材料について実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明は必ずしもこれだけに限定されるものではない。なお、以下に示す部及び%はいずれも重量基準である。

実施例1

「A液】

3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 20部 ポリビニルアルコール10%水溶液 20部 水 60部

[B液]

4,4'-[オキシピス(エチレンオキシーp-フェニレンスルホニル)]

ジフェノール等を含む重合物 =組成=

10部

【表1】

BPS	n = 0	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
0. 74%	36. 54	26. 37	13. 27	7. 09	3. 24	2. 16	1. 75

25部 ポリビニルアルコール10%水溶液 15部 炭酸カルシウム 60部 水

[C液]

ビスー(4-ヒドロキシ3,5-ジブロモフェニル)スルホン 20部 20部 ポリビニルアルコール10%水溶液 水

60部

【0046】上記組成物からなる混合物を平均粒径が2 μm以下となるようサンドミルを用いて分散して、【Α 液] [B液] [C液]を調製した。次に [A液] [B 液] [C液]を重量比で1:6:2になるように混合撹 拌して感熱液を調製し、乾燥付着量が4~5g/m²に なるように塗布乾燥した後、キャレンダー掛けして本発 明の感熱記録紙を得た。

【0047】実施例2

実施例1の[C液]のビスー(4-ヒドロキシ3,5-ジブロモフェニル)スルホンの代わりにビスー(3-ア リルー4-ヒドロキシフェニル)スルホンを用いた以外 は、実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を作成 した。

【0048】実施例3

実施例1の[C液]のビスー(4-ヒドロキシ3,5-ジブロモフェニル) スルホンの代わりに4-ヒドロキシ -4′-イソプロポキシジフェニルスルホンを用いた以 外は、実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を作 成した。

【0049】実施例4

実施例1の[C液]のビスー(4-ヒドロキシ3,5-ジブロモフェニル) スルホンの代わりに4,4′ージヒ ドロキシジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例1 と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

【0050】実施例5

実施例1の[C液]のビスー(4-ヒドロキシ3,5-ジブロモフェニル) スルホンの代わりに2, 4′-ジヒ ドロキシジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例1 と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

【0051】比較例1

実施例1の「C液」を除いた以外は、実施例1と同様に して比較用の感熱記録材料を得た。

【0052】比較例2

実施例1の[C液]のビスー(4-ヒドロキシ3,5-ジブロモフェニル) スルホンの代わりに、ビスフェノー ルAを用いた以外は、実施例1と同様に比較用の感熱記 録材料を得た。

【0053】以上のようにして得た各感熱記録材料につ いて、動的発色感度・耐可塑剤性に関する試験を行っ た。それらの結果を表2に示す。なお、試験は次のよう にして行った。

(1)動的発色感度

松下電器部品(株)製の薄膜ヘッドを有する感熱印字実 験装置にて、ヘッド電力0.45W/ドット、1ライン 記録時間4msec/1、走査線密度8×7.7ドット /mm条件下でパルス幅0.2~1.2msで印刷し て、その印字濃度をマクベス濃度計RD-914で測定 した。

(2)耐可塑剤性

200℃の熱ブロックで圧力2kg/cm²、1秒の条 件で印字し、それぞれの印字サンプルの印字部に信越ポ リマー製塩ビラップ(ポリマラップ300)を3枚重ね て乗せ、荷重5kgをかけ、40℃環境下で15時間保 存後の印字濃度をマクベス濃度計RD-914で測定し た。

[0054]

【表2】

		動的発色感度			耐可塑剤性		
		0.	8 m s	1. 2 m s	試験前	試験後	
実施例	1	0.	. 58	1. 30	1. 19	1. 15	
実施例	2	0.	9 5	1.34	1. 40	1. 33	
実施例	3	0.	9 6	1. 35	1. 38	1. 30	
実施例	4	0.	9 4	1.36	1. 39	1. 39	
実施例	5	0.	9 3	1. 35	1. 40	1. 39	
比較例	1	0.	5 7	0.98	1. 20	1. 19	
比較例	2	0.	9 9	1. 38	1. 39	0.90	

[0055]

つ画像の保存性、特に耐油、耐可塑剤性が優れている。

【発明の効果】本発明の記録材料は発色感度が高く、か